### ⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

# ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭62 - 174004

@Int\_Cl\_4

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和62年(1987) 7月30日

A 61 K 7/06 7/11 7417-4C 7417-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

匈発明の名称 毛髪化粧料

②特 願 昭61-225556

②出 願 昭61(1986)9月24日

⑫発 明 者 安 藤 洋 司 船橋市高野台1-13-11

⑫発 明 者 秋 本 桂 一 佐倉市中志津3丁目28 花王社宅

⑪出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

砂代 理 人 弁理士 有賀 三幸 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

毛髮化粧料

- 2. 特許請求の範囲
  - 1. 次の成分(A) および(B)、
    - (A) 20℃で0.1重量を濃度としたとき、

1 0 重量 5 食塩水溶液に可溶で、水に不溶

な両性高分子

0.1~20 重量%

(B) 水溶性無 機塩類 0.1~30 重量 9

を含有することを特徴とする毛髪化粧料。

2. 両性高分子が、酸性ビニル単量体と塩基性 ビニル単量体の共重合物である特許請求の範 囲第1項記載の毛髪化粧料。

3. 両性高分子が、両性ピニル単畳体の重合物である特許請求の範囲第1項記載の毛髪化粧

料。

3. 発明の詳細な説明

[ 産業上の利用分野]

本発明は毛髪化粧料、更に詳しくは、両性高分子と水溶性無機塩類を含み、毛髪に適用後水ですすぐことにより優れたセット性を示すとともに、その感触を損わない毛髪化粧料に関する。

〔従来の技術及び発明が解決しようとする問題点〕

毛袋のスタイルは美容上最も重量なポイントの一つであり、各種美容処理がおこなわれている。例えば一時的な処理法としては、毛袋をカーラーに巻いて乾燥させたり、ドライヤーとブランを用いて毛袋のスタイルを作る

- 3 -

が得られ、しかも毛髪の感触を損わないこと を見出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明は、次の成分(A) および(B)、
(A) 20℃で0.1 重量 5 濃度としたとき、

 1 0 重量 5 食塩水溶液に可溶で、水に不溶

 た両性高分子
 0.1 ~ 2 0 重量 5

 (B) 水溶性無機塩類
 0.1 ~ 3 0 重量 5

 を含有する毛髪化粧料を提供するものである。

従来、本発明に類似する技術として、カチオン性高分子と両性高分子を組合せて用いる方法(特開昭 5 6 - 9 2 8 1 2 号公報)、あるいはアニオン性高分子と両性高分子を組合せて用いる方法(特開昭 5 6 - 9 2 8 1 3 号公報)があるが、これらはいずれも電荷の異なる2 種以上の高分子を組合せて用いる点で本発明と

て付着させるととによりへアスタイルの形成 ノ維持がなされてきた。

しかしながら、従来の毛髪化粧料は、ヘアスタイルを維持するためには大量の高分子物質を毛袋上に付着させる必要があり、また毛襞上に付着した高分子物質はその表面張力が毛髪の臨界表面張力より高いため毛髪上に小塊となつて島状に付着するため、毛髪の感触を非常にゴワゴワさせ、良好な簡通り性が得られないという欠点があつた。

# [問題点を解決するための手段]

かかる現状において、本発明者らは鋭意研究を行つた結果、特定の両性高分子と水溶性 塩類を含む毛襞化粧料を毛髪に適用後、洗い 流すことにより優れたスタイル保持/形成性

- 4 -

は異なり、系がより複雑となる欠点を有する。 本発明に用いる両性高分子は酸性ピニル単量体と塩基性ピニル単量体を重全させることにより、あるいは合成または天然の高分子にも質に応じて酸性基、塩基性基の両性基を導入することにより製造することができる。いずれの場合も正味の電荷がほぼりに答しく、分子量が500~500万、より好適には5,000~

本発明に用いる両性高分子の代表例を示せば以下のとおりである。

(1) 酸性ピニル単量体と塩基性ピニル単量体との共重合物

典型的なものとしては、酸性ピニル単量 体又はその塩45~55モルカル の塩45~55モルカル の塩45~55モルカル の塩45~55モルカル の塩45~55モルカル の方を現合物を、公知のラジカル ののまた公知のの促進者の 存在下ることに不在下20~150℃で共生 合することができるのにいりモル比は でれぞれのピニル単量体が1分子中に1つい が代達を子中に複数個の場合は、上 を基をなるより適宜モル比を調整する がほぼ0となるより適宜モル比を調整する。

酸性ピニル単量体とは、1分子中にカル ポキシル基、スルホン酸基、リン酸基など

- 7 -

塩基性ピニル単量体とは、1分子中に1 級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基

- 8 -

メチル硫酸基等である化合物が挙げられる。 共重合反応は従来公知の方法、例えば、 塊状重合、水溶液重合、逆相懸濁重合、沈 酸重合などの方法により遂行することができ、反応温度は通常ラシカル重合が行なわれる公知の範囲で良いが、一般に20~ 150ででラシカル重合開始剤の存在下に歩いて円間に行なわれる。

ラジカル 重合開始剤としては、公知のものを使用すれば良く過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、2・2'・アゾピス(2・アミシノ プロペン)二塩酸塩、過酸化ペンゾイル、過酸化水素、過酢酸ナトリウム、ヒドロ過酸クメン、アゾピスインプチルニトリルなどが使用され

る。また、これらの重合開始剤とともに促進剤として、たとえば亜硫酸水素ナトリウム、研酸第一鉄アンモニウムなどを併用しても良い。ラジカル重合開始剤の使用量はその種類により差はあるが、一般に全単量体に対し 0.0 1~5 重量を程度が好適である。

この重合にあたつて、酸性ビニル単量体 及び塩基性ビニル単量体と共重合 可能な他のビニル単量体を任意の第3成分 として共重合することもできるが、全単量 体に対し60モルを以下に抑えることが必 要である。これらビニル単量体はラジカル 重合開始剤により重合可能なモノビニル化

-11-

合物であつて、例えば、 アクリル酸メチル、 アクリル酸エチル等のアクリル酸エステル 類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エ チル等のメタクリル酸エステル類、 スチレ ン、 α - メチルスチレン等のスチレン化合 物、アクリルアミド、メタクリルアミド、 ピニルエーテル、酢酸ピニルなどが挙げら れる。

さらにこれらの共重合物は、酸性ビニル 単量体と塩基性ビニル単量体との重合反応 時に適当な架橋性単量体を添加することに より、架橋型両性高分子とすることをでき る。架橋性単量体とは、1分子中にビニル 基、酸又は塩基と反応しりる官能基を2個 以上有する化合物であつて、例えば、メチ

-12-

レート、ジアクリロキシエチルホスフエート、シメタクリロキシエチルホスフエート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、シピニルベンゼン、マレイン酸ジアリルエステル、ポリアリルサツカロース等を挙げることが出来る。 架橋性単量体の使用量は、全単量体中 0.01~5 モル 5、好ましくは 0.05~1 モルまである。

得られた架橋型両性高分子は、塩水溶液 に溶解させると、酸溶液がチャントロピッ クな挙動を示すので、顔科等の微粒子を本 発明化粧料中に分散させるときに好適に用 いられる。

# (2) 両性単盤体の重合物

典型的なものとして一般式(1)で扱わされ

る 両性単量体を、 ラジカル 重合開始剤の存在下で 20~120 Cの温度範囲で重合して得られる 両性重合体が挙げられる。

(式(I)中、R<sub>1</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は水業原子又はメチル基、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>はメチル基又はエチル基であ り、Aは-O-又は-NH-、Xは-CO<sub>2</sub>、-SO<sub>3</sub>又 は-PHO<sub>3</sub>であり、m、nは1~3の整数である。)

一般式(I)で表わされる両性単量体は、適当なアクリル酸もしくはメタクリル酸のアミノアルキルエステルあるいはアミノアルキルアミドとラクトン、サルトンまたは環状ホスファイトとの反応によつて合成する

- 15 <del>-</del>

プロパン)二塩酸塩、過酸化ベンソイル、 過酸化水素、過酢酸ナトリウム、ヒドロ過酸クメン、アソピスイソプチルニトリルを どが使用される。ラジカル 重合開始剤の使 用量はその種類により差はあるが、一般に 全単量体に対し 0.01~5 重量 5 程度が好適 である。

本発明において使用する水溶性無機塩としては塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸のアルカリ金属、アルカリ土類金属若しくはアルミニウム塩が挙げられる。 これらの無機塩のうち好ましい ものとして硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硝酸カリウム、硝酸カルシウム、硝酸アルミニウム、

ととができる。

これらの化合物としては、例えば3-ジ メチル(メタクロイルオキシエチル)アン モニウム・プロパンスルホネート、3-ジ メチル(メタクロイルアミドプロピル)ア ンモニウム・プロパンスルホネートなどを 挙げることができる。

重合反応は従来公知の方法、例えば、塊 状重合、水溶液重合、逆相懸濁重合、沈澱 重合などの方法により遂行することができ、 反応温度20~150℃でラジカル重合開始 剤の存在下において円滑に行なわれる。

ラジカル 重合開始剤 としては、 過硫酸ナトリウム、 過硫酸カリウム、 過硫酸 アンモニウム、 2 , 2' - アゾピス ( 2 - アミジノ

-16-

塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化アルミニウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸アルミニウムが挙げられ就中、特に硫酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、塩化カリウム、塩化ナトリウムが挙げられる。

本発明に用いる両性高分子の量は全組成物中 0.1~20重量が、より好ましくは 0.5~5重量がである。0.1重量が以下では十分を効果が得られず、また20重量が以上では均一な組成物を得るのが困難となる。また、水溶性無機塩の量は 0.1~30重量が、より好ましくは 1~10重量がである。0.1重量が以下では両性高分子が溶解しにくく、また30重量が以上ではすさ時に塩が残留し、

感触を損なり。

本発明毛髪化粧料の供体は本質的化水水の るいは少量の低級アルコールを含む水性アルコールを含む水性である。水は毛髪化粧料全量が 100重量がとなるように、33~99重量が の範囲で用いられる。pH は必要に応なってが のが、カリカを用いながである。なが、110の がおりが、110の を変化が、110の に変化が、110の に変化が、

-19-

本発明化粧料に配合された色材類は、毛髪に適用された後水ですすいだとき、毛髪への吸着残存量が単独で使用された場合に比べて増加する。従つて毛髪の染色が良好であり、かつ毛髪のセッティングと染色を同時に行うとともできる。

本発明化粧料の剤型としては透明液状、ローション状、乳液状、泡状エアゾール(ムース)などが可能であり、特に制限はない。ムースとする場合、噴射剤としてはフルオロカーボン、液化石油ガス、シメチルエーテル等を単独あるいは混合物として1~20重量をの割合で、すなわち内圧が2.0~6.0~cm²

本発明の組成物中には、上記成分の他に、

希釈しても高分子は析出せず、セット効果は 得られない。

また本発明毛髪化粧料は、染料・顔料等の色材類を添加することにより、染毛性セット剤あるいは染毛剤として使用するととができる。用いられる色材類の染料・顔料・のないが、かられる色材類の発は、酸化チタン、カーボンプラック等の顔料;トリフェールメタン染料、アクリジン染料、アクリン染料、アクリン染料、アクリン染料、アクリンや料、アンショールを料、チアントカールの染料、カール系の発料、カール系の発料、カール系の発料、カール系の発料、カール系の発料、カール系の発料、カール系の発料、カール系の発料、カール系の発料、カール系の発料、カール系の発料、カール系の発料、カール系の発料、カール系の発料、カール系の発料を表し、

-20-

ルフエニルポリシロキサン、ポリエーテル変性シリコーンオイル、ニポキシ変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイルをのシリコーン 誘導体等の化粧用油脂類を添加することができる。乳化剤としてはアニオン性、両性、カチオン性、
利としてはアニオン性、両性、カチオン性、
非イオン性のいずれの界面活性剤も使用する

特に下記一般式四で示されるカチオン界面活性剤を 0.1~10 重量 %、より好適には
0.2~5 重量 %の割合で用いると良好なコンデイショニング性が得られるので好ましい。

- 23-

# [作用及び発明の効果]

本発明の両性高分子は、いわゆる塩入効果を示し、製品状態では溶解しているが、毛髪に適用後水ですすぐと塩濃度が低下するため、不溶性となつて毛髪に沈着し、セット性を示すものと思われる。

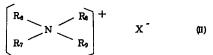
本発明の毛髪化粧料はヘアスタイルの形成と維持に優れ、しかもベタッキ等の不快な感触がないため、男女、年令層を問わず巾広い使用が期待できる。

### 〔寒施例〕

次に両性高分子の合成例と本発明の実施例を挙げて説明する。

### 合成例1

攪拌機 , 强度計 , 强 流冷 却器 及び 商 下 ロ ー



(式中、Re, Ro, Re及びReの1~2個は炭素数8~22の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を示し、残余は炭素数1~3のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、ペンジル基又は合計付加モル数10以下のポリオキシエチレン基を示し、Xはハロゲン原子又は炭素数1~2のアルキル硫酸基を示す)

また商品価値を高めるために香料、あるいは色素を添加しても良い。さらに組成物の経 日的変質防止のため防腐剤あるいは酸化防止 剤、さらにグリセリン、プロピレングリコー ル等の関湿剤を添加することができる。

-24-

トをつけた300ml セペラブルフラスコに、
20℃以下で水143.6%、ジメチルアミノエ
テルメタクリレート34.4%、メタクリル酸
18.9%を仕込み、過硫酸アンモニウム0.063
%、 亜硫酸水紫ナトリウム0.026%を加えて、
昇温し、35℃で5時間重合したのち、さら
に65℃で30分熟成する。次いでこれを多
量のアセトン中に投入し両性高分子を得た。
合成例2

挽拌機、温度計、選流冷却器及び滴下ロートを付けた18セパラブルフラスコに3.0 W/V のソルピタンモノステアレートを含む460元のヘキサンを入れ、60℃で加熱溶解する。次いで、水60%、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸50.0%、ジ

メチルアミノエチルメタクリレート 3 7.9 %、さらに 2 ・ 2'・ アゾピス ( 2 ・ アミジノプロペン) 二塩酸塩 0.0 9 %を 仕込む。 温度を 6 2 でに上げ、 8 時間重合を行う。 冷却後、 デカンテーションにてヘキサンを除去し、 減圧乾燥 して両性高分子を得た。

### 合成例3

提择機、温度計、遺流 冷却器及び滴下ロートを付けた 500 ml セパラブルフラスコに水 150 g、メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド 45.4 g、 p - スチレンスルホン酸ソーダ 39.9 g、過硫酸 アンモニウム 0.063 g、亜硫酸 水素ナトリウム 0.026 g を加えて昇温し、35 c c 5 時間重合したのち、さらに65 c c 3 0 分熟成する。次い

- 27 -

モニウム・プロパンスルホネート 5 9、水 2 0 9、 過硫酸カリウム 0.0 2 5 9 を 仕込み、 6 5 ℃で 1 0 時間重合を行なつた。 これをメ タノールに投入し両性高分子を得た。

# 3 - ジメチル(メタクロイルアミドプロピル)アンモニウム・プロペンスルホネート5 9、水20%、過硫酸カリウム0.025%を用

い、合成例 5 と同様に反応させて両性高分子 を得た。

以下の実施例において、毛髪化粧料の性能 評価は次の方法によつて行つた。

### (1) セット保持力

合成例 6

長さ18cm、重さ1.59の毛束を水でぬ ちし、毛髪化粧料0.39を盗布し、温水で でこれを多量のアセトン中に投入し、両性高 分子を得た。

### 合成例4

提择機、温度計、登流冷却器及び滴下ロートを付けた500ml セパラブルフラスコに、水100g、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド50.0g、3・メタクリルプロパンスルホン酸カリウム48.5g、過硫酸カリウム1.0gを仕込み、温度を65℃で9.5時間重合を行なう。冷却後、多量のアセトンに投入して両性高分子を得た。

### 合成例 5

攪拌機、温度計、遺流冷却器及び腐下ロートを付けた50mlセパラブルフラスコに3・ジメチル(メタクロイルオキシエチル)アン

- 28 -

2 0 秒すすいだ後ロッドに巻いて自然乾燥させた。乾燥後、カールのついた毛束からロッドをはずし、恒温恒湿箱(2 5 ℃、9 8 % R、H)に3 0 分つるし、カールののでを観察し、セット保持力を判定は、ロッドからはずした直後の毛髪の長さをセット保持力100%、カールのない元の毛髪の長さ(18 cm)をセット保持力0 % としておこなつた。

# (2) 触感プラシ通り

(1) と同じ方法でカールさせた毛東を専門 女性パネル10名により官能評価を行なつ た。評価は各パネルの評価点の平均で示し た。

(評価点) 内容

# 特開昭62-174004 (9)

 +3
 非常に良い
 食塩
 10.0

 +2
 良い
 水
 パランス

 +1
 やや良い
 100.0

普通 pH 5.8 ~ 6.5

- 1 やや悪い

- 2 悪い

- 3 非常に悪い

### 実施例 1

0

下記組成の毛髪化粧料を賜製し、そのセット保持力、触感及びプラシ通りを調べた。また別に、高分子 0.1 %の水溶解性(20℃)及び高分子 0.1 %の 10 重量 % 食塩水溶液への溶解性(20℃)を調べた。

(組成)

高分子(第1表) 1.5 (重量多)

- 31 -

- 32 -

以下余白

(結果)

第 1 表

	<b>落解性</b> 評価				
高 分 子 (単量体)	水 (高分子0.1 %)	10%食塩水溶液(高分子0.1%)	セツト保持力(%)	触感	プラシ 通 り
ジメチルアミノエチルメタクリレート/メタクリル酸(合成例1)	不容	町 榕	5 8.6	+ 2. 2	+ 1.8
ジメチルアミノエチルメタクリレート/ 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸(合成例 2 )	不容	可 溶	6 3.3	+ 2.5	+ 2.0
メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド/ p - スチレンスルホン酸ソーダ ( 合成例 3 )	不容	可 溶	5 2.0	+ 2. 5	+ 2.2
メタクリルアミトプロ ピルトリメチ ルアンモニウムクロライドノ 3 - メタクリ ルプロ パンスルホン酸カリウム(合成例 4 )	不答	町 溶	4 5.0	+ 2.0	+ 2.3
3 - ジメチル( メタクロイルオキシエチル ) アンモニウム・プロパ ンスルホネート ( 合成例 5 )	不容	可 裕	5 1.0	+ 2.0	+ 2.0
3 - ジメチル (メタクロイルアミドプロピル) アンモニウム・プロ パンスルホネート (合成例 6 )	不容	町 溶	5 4.8	+ 1.8	+ 2.4
無 舔 bn (対照)	-	-	2 0. 0	+ 0. 2	0

### 実施例2

合成例 2 において、ジメチルアミノエチル メタクリレートと 2 ・アクリルアミド・ 2 ・ メチルプロパンスルホン酸を第 2 表に示すモ ル比で仕込んで合成した両性高分子を用いて 実施例 1 と同様の組成の毛髪化粧料( pH 5.5 ~ 6.5 )を調製し、実施例 1 と同様にしてそ の性能を評価した。その結果を第 2 表に示す。

以下余白

- 3 4 -

# 実施例3

下記組成の毛髪化粧料を調製し、実施例1 と同様に評価した結果、セット保持力 5 1.0 %、 触感+ 2.6、プラシ通り+ 2.6 であつた。 (組成)

両性 髙分子(合成例1のもの)	1.0 (重量多)
食塩	8.0
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	0.3
香料	0.1
ポリオキシエチレンラウリルエーテル	
(20E.O.)	0.4
グリセリン	3.0
<b>*</b>	パランス

pH 6. 2

奥施例 4

椬	プラシ 通	+2.0	+2.2	+2.0	+2.0	+2.0
	類	+ 2.5	+2.5	+ 2.5	+ 2.2	+2.0
<b>₹</b>	セット (多)	63.3	6 0.0	6 1.4	3 0.0	28.0
解件	10%食塩水溶液(高水溶液(高分子0.1%)	险	始	融	從后	降
隉	本 (商分子 0.1%)	格	格	存	凝	西格
仕込みモル比	ジメチルブミ・2 - Tクリルブミ ノエチルメタ: ド-2 - メチルア クリレート ロペンスルホン酸	50 : 50	5	6 6 6 7 6 7 6 7 6 7 6 7 6 7 6 7 6 7 6 7	6 0 : 4 0	40 : 60

-35-

下記組成のエアゾールフォームタイプの毛 髪化粧料を調製し、 実施例 1 と同様に 評価し た結果、 セット保持力 6 9.0 %、触感 + 2.8、 ブラシ通り + 2.6 であつた。

# (組成)

両性高分子(合成例2のもの)	2.0 (重量多)
<b>食</b> 塩	1 0.0
塩化セチルトリメチルアンモニウム	0.5
塩化 ジステアリルジメチルアンモニウム	0.3
POEオクチルドデシルエーテル	
(20E.O.)	0. 5
ヘキサデシルアルコール	0.3
エタノ <i>ール</i>	5.0
香料	0.1
<b>*</b>	パランス

ジクロロジフルオルメタン

液化石油ガス(3.5 以/cm²)

7. 0

水

パランス

原液 pH 6.3

### 実施例 5

下記組成の毛髪化粧料を調製し、これに毛 髪トレス18を受潰し、15分間放置した後 流水中ですすいで風乾した結果、毛髪が濃く、 ムラなく染まつた。なお、下記組成から両性 髙分子を除いた組成物を用いて同様に毛髪を 処理したが、染まりがうすく、ムラが生じた。 (組成)

四任局分子(合成例2のもの)	1.5 (重量多)
食塩	5.0
ペーシックプラウン76	0.1
0. 1 N塩酸	pH 6.5 に調製

プロピレングリコール

- 38-

3.0

0.1 N 塩酸

pH 6.5 に調整

水

パランス

以上

奥施例 6

下記組成の毛髪化粧料を調製し、これを白 髪混じりの毛髪トレス19に適布し、2分間 放置したのち、流水中ですすいで風乾した結 果、白髪は全く認められなくなつた。なお、 下記組成から両性高分子を除いた組成物を用 いて同様に毛髪を処理したが、全く染まらな かつた。

(組成)

両性 髙分子(合成例2のもの) 1.5 (重量を)

食 塩

5.0

ソフタノール90(日本触媒製)

カーポンプラック

1.0 1.0

香料 0,1

- 39 -

出願人 花 王 株 式 会 社 代理人 弁理士 有 賀 三 弁理士 髙 野 登志は 弁理士 小 野 信